

УДК 541.64 : 539.3

© 1991 г. С. Р. Нанушьян, А. Б. Полесс, Т. П. Грибанова

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ, ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ
ПО РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ, С ПАРАМЕТРАМИ
ВУЛКАНИЗАЦИОННЫХ СЕТОК**

Изучено влияние различных факторов (ММ винилсодержащего полисилоксана, режима термообработки, соотношения ингредиентов) на эффективную густоту вулканизационной сетки и сопротивление разрыву полимер-олигомерных композиций, отверждающихся по реакции гидросилилирования. Из сопоставления значений ММ участка макромолекулы, заключенного между узлами сшивки, определенных разными способами, найден параметр A , характеризующий степень неаффинности вулканизационной сетки. Характер влияния упомянутых выше факторов на изменение параметра A идентичен. В то же время эффективная густота вулканизационной сетки неоднозначно определяет значение прочности вулканизатов. Наблюдаемые явления связаны с образованием в процессе отверждения изученных систем вулканизационной сетки с гетерофазной структурой, в узлах которых находятся дисилэтановые и силоксановые связи.

Изучение структуры вулканизационных сеток является одним из важнейших аспектов полимерной химии, так как полученные результаты позволяют сделать выводы о характере различных видов связей (химических и физических), образующихся в процессе оформления трехмерной структуры, а также связать параметры сеток с физико-механическими характеристиками вулканизатов (модулем при различных видах деформации, константами, входящими в уравнение Муни-Ривлина и т. д.). Одним из распространенных методов изучения различных полимерных систем является метод равновесного набухания вулканизатов, позволяющий определить эффективную густоту вулканизационной сетки.

Полимерные кремнийорганические композиции, структурирование которых протекает по реакции гидросилилирования, представляют собой относительно новую группу эластомеров. В то время как эксплуатационные характеристики указанных систем описаны достаточно полно, в современной научной литературе можно найти лишь незначительное число примеров исследования процессов, протекающих при их структурировании, и характера образующихся вулканизационных сеток [1–4]. Кроме того, объектом исследования в этих работах являются модельные системы, структурирование которых осуществлялось в условиях, сводящих к минимуму возможность протекания побочных процессов (в инертной атмосфере).

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны α, ω -бис-(тривинилсилокси)полидиметилсилоксаны (ТВМС), средневязкостная ММ которых составляла $(6–13) \cdot 10^4$. Их вулканизацию осуществляли с помощью α, ω -бис-(триметилсилокси)олигодиметилметилгидридсилоксана (ОГС), содержащего 0,57% SiH-групп, с $M_n \sim 1 \cdot 10^3$ в присутствии катализатора Спайера. Дозировка катализатора, кроме особо оговоренных случаев, составляла (в пересчете на Pt) $4,7 \cdot 10^{-3}\%$. Набухание образцов проводили в толуоле в течение 24 ч. Сопротивление разрыву определяли на разрывной машине марки «Instron-1100» при скорости движения зажима 500 мм/мин.

Для изучения влияния различных факторов на характер формирующейся вулканизационной сетки было проведено три серии опытов.

1. На основе ТВМС с фиксированной ММ получали образцы с различным соотношением ТВМС : ОГС; при этом режим вулканизации и дозировка катализатора оставались постоянными.

2. Смеси ТВМС с ОГС и катализатором одного состава подвергали термообработке, варьируя температуру и время вулканизации.

3. Изменяли дозировку катализатора при постоянном составе смеси ТВМС с ОГС и режиме их вулканизации.

ММ участков цепи между узлами вулканизационной сетки определяли двумя способами: по уравнению Флори – Ренера и по методу, изложенному в работе [5], который учитывает возможные отклонения сетки от аффинного поведения. Согласно работе [5], ее значение можно определить по уравнению

$$M_c = \left[\frac{3m^{3v} (0,5 - \chi)^{-3/5}}{4\pi N_A \beta^3 \alpha^3} \right]^{1/(3v-1)} \cdot (\rho V_r)^{1/(1-3v)}, \quad (1)$$

где m – ММ мономерного звена, г/моль; v – константа, равная 0,6; β – отношение радиуса вращения линейной полимерной цепи к расстоянию между концами цепи в сетке при равновесном набухании; α – длина сегмента, м; χ – константа Хаггинса; ρ – плотность полимера, г/см³; V_r – объемная доля полимера в вулканизате.

В нашем случае принимаем $\beta=6^{-0,5}$, $\alpha=8,47 \cdot 10^{-10}$ м [5], $\rho=0,97$ г/см³, а $\chi=0,465$ [6].

Мерой отклонения реальных вулканизационных сеток от аффинных служит параметр A [5], входящий в уравнение

$$v_e = \frac{\rho}{M_c} = \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_0(A^2 V_r^{1/2} - V_r/2)}, \quad (2)$$

где v_e – эффективная густота вулканизационной сетки, моль/см³; V_0 – мольный объем растворителя, моль/см³. При $A=1$ (для аффинных сеток) это уравнение переходит в известное уравнение Флори – Ренера. Для фантомных сеток $A=\sqrt{(V_r^2+1)/2}$. Таким образом, значение A можно определить, исходя из значения M_c , вычисленного по уравнению (1).

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что в подавляющем большинстве случаев наблюдается существенное отличие в значениях M_c , определенных по уравнению Флори – Ренера и по уравнению (1) (M_c и M_{c2} соответственно). Кроме того, экспериментальные точки для всех серий опытов укладываются на одну кривую, выражаемую уравнением

$$M_{c2}=66,505 \cdot M_c^{0,434} \quad (\text{коэффициент регрессии } 0,98115).$$

С целью оценки отклонения полученных вулканизационных сеток от аффинных для всех образцов был определен параметр A , зависимость которого от величины V_r представлена на рис. 2.

Видно, что все возможные вариации параметров исходной системы (молекулярной массы ТВМС, концентрации ингредиентов, температуры и времени вулканизации) в одинаковой степени влияют на неаффинность вулканизационной сетки. Все экспериментальные точки укладываются на одну прямую, отвечающую уравнению $A=1,711 \cdot V_r + 0,357$ (коэффициент регрессии 0,99997). Кроме того, следует отметить, что большая часть изученных систем образует вулканизационные структуры, в значительной степени отличающиеся не только от аффинных, но и от фантомных сеток (по величине параметра A). Подобное явление связано с низкой густотой вулканизационной сетки, содержащей, по всей вероятности, в значительном количестве физические связи (петли, переплетения цепей и т. п.) и свободные концы цепей.

Отличительной особенностью изученных систем по сравнению с рассмотренными ранее [2–5] является то, что вулканизация осуществляется на воздухе, т. е. при наличии атмосферной влаги. Поэтому в процессе оформления трехмерной структуры протекают следующие реакции:

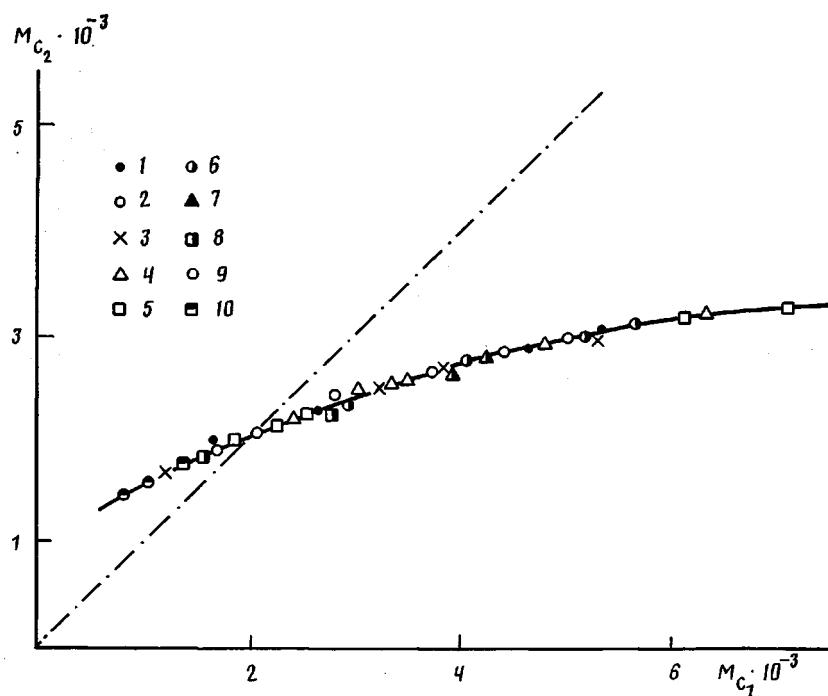
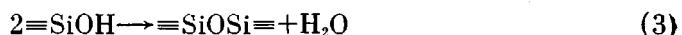


Рис. 1. Соотношение между значениями M_{c_2} и M_{c_1} для разных серий опытов. Здесь и на рис. 2: I серия – $M \cdot 10^{-4} = 5,8$ (1); 6,3 (2); 8,5 (3); 10,4 (4); 12,6 (5); II серия – температура вулканизации 80 (6), 100 (7), 150 (8), 200° (9); 10 – III серия; штрихпунктирная линия – теоретическая зависимость ($M_{c_2} = M_{c_1}$)



Протекание реакций (2) и (3) приводит к связыванию избытка SiH-групп и увеличению эффективной густоты вулканизационной сетки. Изменение соотношения между функциональными группами (вследствие варьирования как молекулярной массы ТВМС, так и дозировки ОГС), концентрации катализатора или режима вулканизации приводит к изменению соотношения между скоростями реакции гидросилилирования (реакция (1)) и дегидроконденсации (реакции (2) и (3)) и, следовательно, соотношения между дисилэтановыми и силоксановыми узлами сетки. Однако образующиеся в результате протекания указанных реакций два типа трехмерных структур содержат между узлами вулканизационной сетки одинаковые по химическому составу участки цепей. Вероятно, именно поэтому способ изменения эффективной густоты вулканизационной сетки не сказывается на степени ее отклонения от аффинности.

При изучении полимерных систем большой интерес представляет собой исследование связи структуры вулканизационной сетки с механическими свойствами эластомеров, в частности с такой важной характеристикой, как сопротивление разрыву при растяжении.

Из данных, приведенных в табл. 1–3 видно, что при изменении какого-либо одного параметра, способного влиять на эффективную густоту вулканизационной сетки, существует достаточно четкая тенденция роста сопротивления разрыву вулканизаторов по мере снижения степени неаффинности сетки.

В то же время из сопоставления значений сопротивления разрыву для различных образцов, обладающих близкими значениями параметра A , видно, что между этими характеристиками отсутствует четкая корреляция. Наблюдаемое явление может служить подтверждением высказан-

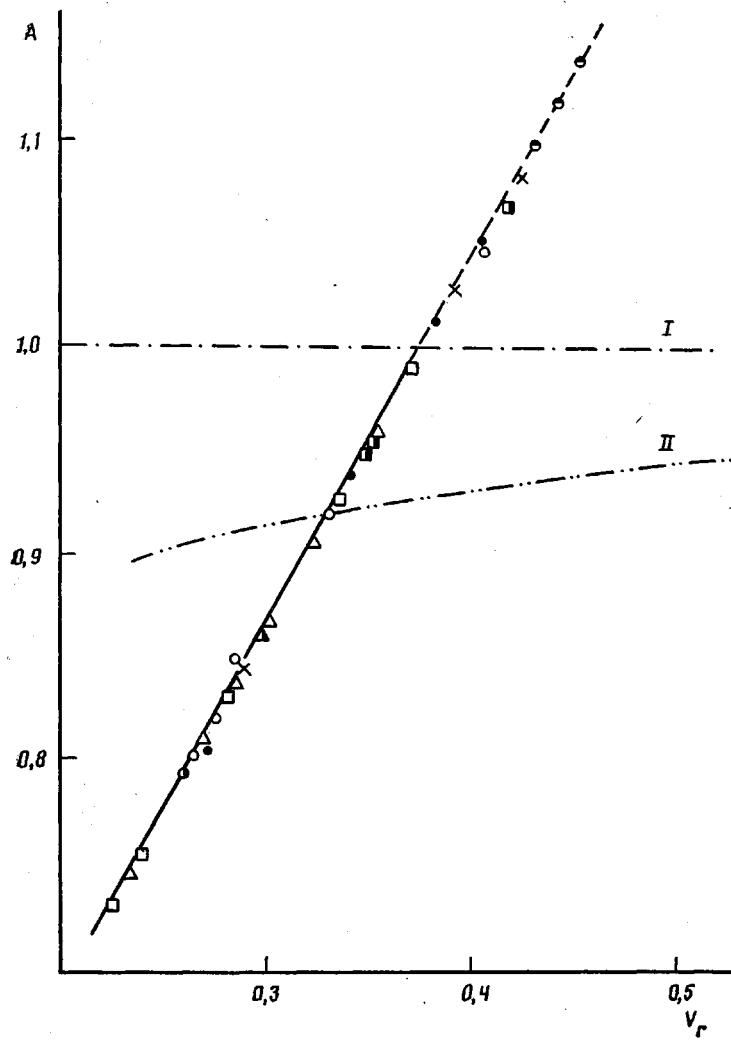


Рис. 2. Зависимость параметра A от объемной доли каучука в образце
I – для аффинных сеток ($A=1$), II – для фантомных сеток

ному ранее предположению, что в данном случае мы имеем дело фактически с совокупностью двух типов вулканизационных сеток, каждая из которых вносит свой вклад в механические свойства.

Следует отметить, что к аналогичным выводам о сложности химического процесса вулканизации подобных систем пришли авторы работы [7], исходя из отсутствия корреляции между физико-механическими свойствами и расходом SiH-групп.

Следует обратить особое внимание на то, что в ряде случаев нами были получены образцы, имеющие значения параметра $A > 1$ (на рис. 1 и 2 этот участок показан штрихпунктирной линией), что противоречит изложенным выше теоретическим представлениям. Из данных, приведенных в табл. 1–3, видно, что этот факт имеет место в следующих случаях: избыток ОГС, высокая концентрация катализатора, проведение термообработки при 200°. С учетом упомянутых ранее химических реакций, приводящих к образованию трехмерной структуры в исследуемых системах, можно предположить что следствием протекания дегидроконденсации ОГС, интенсификации которой способствует проведение вулканизации при этих условиях, является образование жесткого, сильно сшитого продукта, набухание которого мало по сравнению с набуханием сшитого ТВМС. Образование подобного продукта в значительных количествах

Таблица I

Влияние молекулярной массы ТВМС и соотношения ТВМС : ОГС

на свойства эластомеров

(Режим вулканизации 6 ч при 150°; дозировка катализатора

Спайера $4,7 \cdot 10^{-3}\%$)

Молекулярная масса ТВМС $M \cdot 10^{-4}$, г/моль	Массовое соотношение ТВМС : ОГС	A		Предел проч- ности при растяжении
		способ 1	способ 2	
5,8	10 : 1	0,824	0,759	0,2
	10 : 2	0,819	0,754	0,4
	10 : 3	0,940	0,838	2,2
	10 : 4	1,062	0,918	3,4
	10 : 5	1,019	0,855	3,5
6,3	10 : 1	0,807	0,728	0,3
	10 : 2	0,850	0,783	0,8
	10 : 3	0,978	0,817	2,3
	10 : 4	0,996	0,860	3,7
	10 : 5	1,060	0,892	3,8
8,5	10 : 1	0,797	0,759	0,3
	10 : 2	0,848	0,782	1,5
	10 : 3	0,877	0,782	1,6
	10 : 5	1,113	0,935	3,2
	10 : 6	1,030	0,839	3,8
10,4	10 : 4	0,999	0,778	3,4
	10 : 5	0,954	0,802	3,4
	10 : 1	0,739	0,706	0,3
	10 : 2	0,768	0,641	0,7
12,6	10 : 3	0,738	0,818	1,9
	10 : 4	0,918	0,792	2,3
	10 : 5	0,952	0,834	2,7

приводит к формированию вулканизационной сетки с гетерофазной структурой, отдельные компоненты которой состоят из глобул, отличающихся по размерам друг от друга на ~ 1 порядок [8].

Следует учесть, что при проведении упомянутых выше расчетов при определении V_r рассматривали ТВМС и ОГС как полимерные компоненты, в равной степени подвергающиеся вулканизации (способ 1). Если при определении V_r рассматривать ОГС лишь как ссылающий агент (способ 2), т. е. в каждом случае учитывать количественное соотношение между ТВМС и ОГС, то, как видно из данных, представленных в табл. 1–3, указанное противоречие ликвидируется (все значения $A \leq 1$). Для установления точного значения A необходимо проведение подробного изучения кинетики вулканизации композиций, отверждающих по реакции гидросилилирования, направленного на установление точного количественного соотношения между эластичной и жесткой фазами в формирующейся вулканизационной сетке. С помощью рассмотренных способов расчета параметров вулканизационной сетки возможна фиксация момента образования жесткой фазы ($A > 1$).

Таким образом, проведенные исследования позволили количественно охарактеризовать вулканизационные сетки, полученные в различных условиях при термообработке композиций, в состав которых входят винил- и гидридодержащие олигометилсилооксаны и показать их гетерофазную структуру.

Из сравнения полученных данных вытекает, что максимальное влияние на механическую прочность вулканизатов оказывает соотношение между ТВМС и ОГС, варируя которое можно получить материал с оптимальным сочетанием указанных выше типов фаз в вулканизационной сетке.

Таблица 2

**Влияние режима вулканизации на свойства эластомеров,
полученных на основе ТВМС с $M = 6,3 \cdot 10^4$**
(Массовое соотношение ТВМС : ОГС = 10 : 4, дозировка катализатора
Спайера $4,7 \cdot 10^{-3} \%$)

Температура, °C	Время, ч	A		Предел прочности при растяжении
		способ 1	способ 2	
80	3	0,785	0,678	1,1
	4	0,800	0,692	1,2
	5	0,827	0,666	1,8
	8	0,841	0,758	1,3
	10	0,833	0,756	1,8
	15	0,850	0,720	2,0
100	3	0,807	0,706	1,0
	5	0,841	0,721	1,7
	6	0,833	0,719	1,7
	8	0,844	0,752	2,1
	10	0,870	0,748	2,5
	15	0,903	0,756	3,0
150	3	0,946	0,807	3,6
	4	0,927	0,780	3,4
	6	0,993	0,838	4,0
	8	1,076	0,920	5,1
	10	1,089	0,927	6,0
200	3	1,183	1,000	4,6
	4	1,128	0,960	4,6
	5	1,154	0,988	5,0
	6	1,185	1,000	4,2
	8	1,191	1,000	4,4
	10	1,156	0,987	3,7
	15	1,131	0,962	3,2

Таблица 3

**Влияние дозировки катализатора Спайера на свойства эластомеров,
полученных на основе ТВМС с $M = 6,3 \cdot 10^4$**
(Режим вулканизации 6 ч при 150°; ТВМС : ОГС = 10 : 4)

Дозировка катализатора Спайера (в пересчете на Pt) $D \cdot 10^3, \%$	A		Предел прочности при растяжении
	способ 1	способ 2	
0,471	0,908	0,443	1,1
2,355	1,030	0,877	2,2
3,768	1,087	0,927	3,5
4,710	1,167	0,939	3,7
5,652	1,117	0,933	3,3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горшков А. В., Донцов А. А., Хазен Л. С., Ермилова Н. В. // Каучук и резина. 1987. № 5. С. 11.
- Kenneth A. K., Susan A. B., Edward W. M., Kevin O. M. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1123.
- Meyers K. O., Miller L. E., Merril E. W. // Polymer Preprints. Div. of Polymer Chem. Inc. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 21. № 2. P. 204.
- Carrido L., Mark J. F., Clarsom S. J., Semlyen J. A. // Polymer Commun. 1985. № 2. V. 26. P. 55.
- Oikawa H., Murakami K. // Rubber Chem. and Technol. 1987. V. 60. № 4. P. 579.
- Bueche A. M. // J. Polymer Sci. 1955. V. 15. № 79. P. 97.
- Горшков А. В., Копылов В. М., Донцов А. А., Хазен Л. В. // Каучук и резина. 1987. № 7. С. 4.
- Ушанов С. М., Плавник Г. М., Нанушьян С. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 10. С. 735.

Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии
элементоорганических соединений

Поступила в редакцию
15.08.90

S. R. Nanush'yan, A. B. Polees, T. P. Gribanova

CORRELATION OF MECHANICAL PROPERTIES
OF ORGANOSILICON COMPOSITIONS CURED FOLLOWING
THE HYDROSILYLATION REACTION WITH PARAMETERS
OF VULCANIZATES NETWORKS

S u m m a r y

Effect of various factors (MM of vinyl-containing polysiloxane, regime of thermal treatment, ingredients ratio) on the effective density of the vulcanizate network and the rupture resistance of polymer-oligomer compositions cured following the hydrosilylation reaction has been studied. From comparison of MM values for the macromolecule fragment between two crosslinks determined by various ways the A parameter characterizing the degree of nonaffinity of the vulcanizate network is found. The character of the influence of factors mentioned above on the A change is identical, while the effective density of the vulcanizate network ambiguously affect the vulcanizates strength. The observed phenomena are related with the formation in the course of curing of systems under study of the vulcanizate network of the heterogeneous structure with disilethane and siloxane bonds forming the crosslinks.